

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-150560

⑪ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月26日

G 03 C 7/20
1/06
7/3928910-2H
7102-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 18 頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑮ 特 願 平1-290847

⑯ 出 願 平1(1989)11月8日

⑰ 発 明 者	加 藤	み どり	東京都日野市さくら町1番地	コニカ株式会社内
⑱ 発 明 者	北	弘 志	東京都日野市さくら町1番地	コニカ株式会社内
⑲ 発 明 者	恩 田	浩 幸	東京都日野市さくら町1番地	コニカ株式会社内
⑳ 発 明 者	水 倉	登	東京都日野市さくら町1番地	コニカ株式会社内
㉑ 出 願 人	コニカ株式会社		東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	

明 細 書

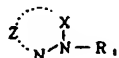
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上にそれぞれ少なくとも1層のイエローカブラーを含有する青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカブラーを含有する緑感性ハロゲン化銀乳剤層及びシアンカブラーを含有する赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該写真構成層の少なくとも1層が非発色性でかつ耐拡散性の下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(1)



(式中、Xは $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{S})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、

$-\text{P}(=\text{O})-$ を、Zは、 $\text{N}-\text{N}-\text{X}$ と共に環を形成するの

に必要な原子群を、R₁は水素原子、スルホニル基又はアシル基を、R₂は水素原子又は置換基を表す。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、特に新規な色汚染防止剤を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

〔従来技術〕

ハロゲン化銀写真感光材料中に色形成カブラーを含有する多層カラー写真感光材を、パラフェニレンジアミン等の発色現像薬を用いて現像する場合、現像時に生成した発色現像薬酸化物が、隣接する画像形成層に移行して不都合な色素を形成する、いわゆる「色濁り(混色)」現象が生じることはよく知られている。又、発色現像時に現像主薬の酸化、乳剤のカブリ等によって、不都合な「色カブリ」現象が起こるのが知られている。以下においては、この「色濁り」と「色カブリ」を総称して「色汚染」と呼ぶことにする。

色汚染を防止するため、ヒドラジド系化合物を用いることが特開昭62-27731号、特開平1-147455号、EP-338,785号に提案されているが、その効果は十分とは言えず、又、保存中に写真性能変化をもたらすなどの問題がある。

(発明の目的)

本発明の目的は、第1に色汚染が少なく色再現性に優れた感光材料を提供することであり、第2に保存中に写真性能変化の少ない感光材料を提供することであり、第3に粒状性の優れた感光材料を提供することであり、第4に鮮鋭度の優れた感光材料を提供することである。

(発明の構成)

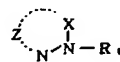
上記の本発明の目的は、下記構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料により達成された。

支持体上にそれぞれ少なくとも1層のイエローカプラーを含有する青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカプラーを含有する緑感性ハロゲン化銀乳剤層及びシアンカプラーを含有する赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲ

特開平 3-150560(2)

ン化銀カラー写真感光材料において、該写真構成層の少なくとも1層が非発色性でかつ耐拡散性の下記一般式〔I〕で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔I〕



式中、Xは $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{S})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、

$-\text{P}(=\text{O})-$ を、Zは、 $\text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{X}$ と共に環を形成するのに必要な原子群を、R₁は水素原子、スルホニル基又はアシル基を、R₂は水素原子又は置換基を表す。

次に一般式〔I〕で表される化合物について詳細に説明する。

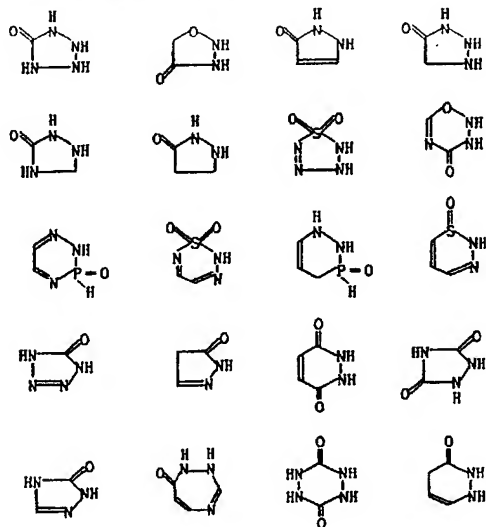
式中、Xは好ましくは $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ であり、

更に好ましくは $-\text{C}(=\text{O})-$ である。

-3-

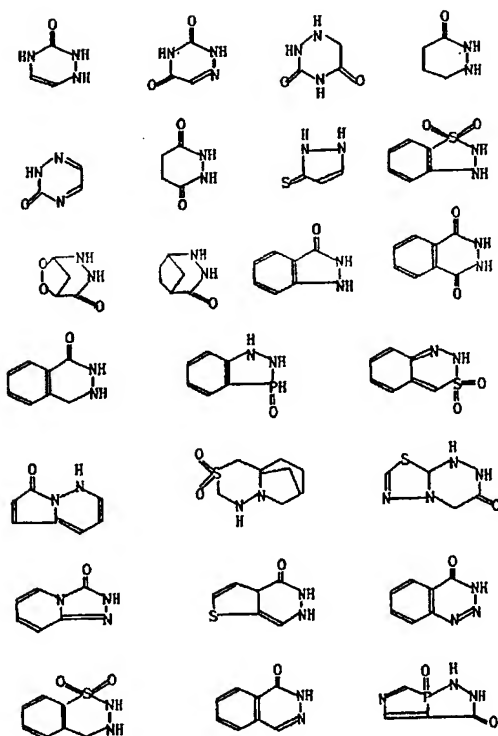
Zにより形成される環としては5～7員、特に5～6員環が好ましく、該環は飽和のもの及び不飽和のもの、更には置換基を有するもの、他の環が縮合したもの等を包含する。

Zが形成する環としては、例えば次のような環構造を持つものが挙げられる。

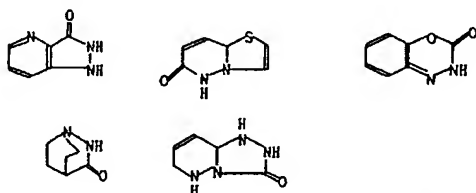


-5-

-4-



-6-



Zにより形成される環に結合する他の環としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環、複素環などが挙げられる。

Zにより形成される環の置換基としては、例えばアルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びニトロ、ヒドロキシル、シクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイ

-7-

分枝でもよい。

シクロアルケニル基としては、炭素数3~12、特に5~7のものが好ましい。

スルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；

スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；

ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；

アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；

カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；

スルファモイル基としてはアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等；

アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；

カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基

特開平 3-150560(3)

ルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオの各基、ならびにスピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基等も挙げられる。

アルキル基としては、炭素数1~32のものが好ましく、直鎖でも分枝でもよい。

アリール基としては、フェニル基が好ましい。

アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

スルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

アルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記のアルキル基、アリール基が挙げられる。

アルケニル基としては、炭素数2~32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3~12、特に5~7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも

-8-

等；

ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基等；

スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；

複素環基としては5~7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等；

複素環オキシ基としては5~7員の複素環を有するものが好ましく、例えば3,4,5,6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等；

複素環チオ基としては、5~7員の複素環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基等；

シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；

イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタリイミド基等が挙げられる。

一般式(I)で示される化合物としては、分子中にハロゲン化銀粒子に対する吸着を促進する部分構造を有するもの、又はZにより形成される環の置換基の中に、カプラー等の耐拡散性写真用感加剤において常用されている耐拡散性基(パラスト基)が組み込まれているものが好ましい。

パラスト基は、8以上の炭素数を有する写真性に対して比較的の不活性な基であり、例えばアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基、エーテル基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、スルホンアミド基、チオエーテル基など及びこれらの基の組合せからなるものの中から選ぶことができる。

ハロゲン化銀粒子に対する吸着を促進する部分構造としては、窒素原子又は硫黄原子を含む複素環(例えばイミダゾール、トリアゾール、テトラ

ゾール、ピリミジン、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、オキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、テトラザインデン、ペンタザインデン等)、メルカプト基を有する部分構造(例えば、チオフェノール、メルカプトイミダゾール、メルカプトトリアゾール、メルカプトテトラゾール、メルカプトチアゾール、メルカプトオキサゾール、メルカプトベンズイミダゾール、メルカプトベンゾオキサゾール、メルカプトベンゾチアゾール、メルカプトピリジン、メルカプトピリミジン、メルカプトチアジアゾール等)、チオ尿素、チオエーテル又は4級アンモニウム塩(例えば、ベンズイミダゾリウム塩、ベンゾオキサゾリウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、ピリジニウム塩等)等を例として挙げることもできる。

R₁で表されるスルホニル基としては例えばアルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~20の直鎖又は分枝のもの)、シクロアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数

-11-

6~20のもの、具体的にはフェニルスルホニル、ナフチルスルホニルなど)が挙げられる。

R₂で表されるアシル基としては好ましくは炭素数1~20の脂肪族カルボニル基(例えばアルキルカルボニル等)、シクロアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基(例えばベンゾイル等)などが挙げられる。

R₃で表されるスルホニル基、アシル基は置換基を有するものを包含する。

R₄としては特に水素原子が好ましい。

R₅で表される置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基が挙げられる。

R₆で表されるアルキル基としては、好ましくは炭素数1~30のもので、直鎖でも分枝鎖でもよく、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソブチル、オクチル、ドデシル、オクタデシルなどであ

り、シクロアルキル基としては例えばシクロアルキル基であり、アリール基としては好ましくは炭素数6~30のもので、具体的にはフェニル、ナフチルなどであり、複素環基としては好ましくは炭素数1~12のもので、具体的にはイミダゾリル、ピリジルなどであり、アルコキシ基としては好ましくは炭素数1~30のもので、具体的にはメトキシ、エトキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、ベンジルオキシなどであり、シクロアルキルオキシ基としては、シクロヘキシルオキシなどであり、アリールオキシ基としては好ましくは炭素数6~30のもので、具体的にはフェノキシ、ナフチルオキシなどであり、アミノ基としては好ましくは炭素数0~30のものであり、具体的にはアミノ、メチルアミノ、フェニルアミノなどであり、アルコキシカルボニル基としては好ましくは炭素数1~30のもので、例えばエトキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニルなどであり、アリールオキシカルボニルとしては好ましくは炭素数1~

-12-

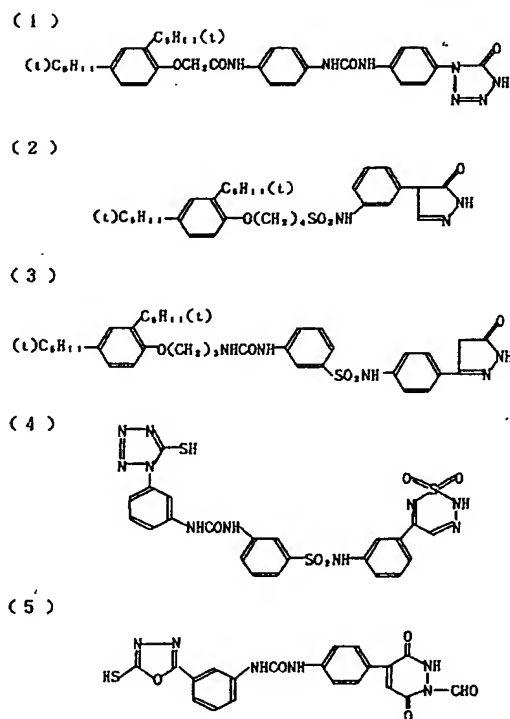
30のもので、例えばフェノキシカルボニル、ナフ
 テルオキシカルボニルなどであり、カルバモイル
 基としては好ましくは炭素数1~30のもので、例
 えばカルバモイル、N,N-ジエチルカルバモイル、
 フェニルカルバモイルなどである。

ここでR₁で表される各基は置換基を有するも
 のを含む。

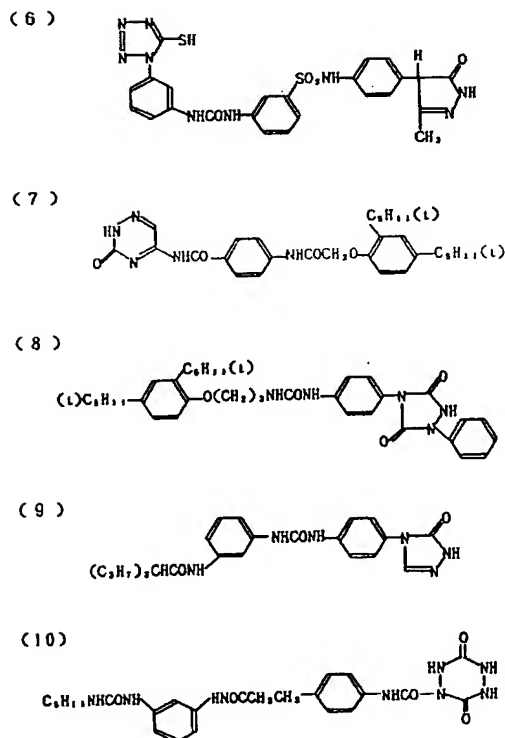
一般式(1)で示される化合物の具体例を以下
 に記すが、本発明はこれらに限定されるものでは
 ない。

以下余

特開平 3-150560(5)

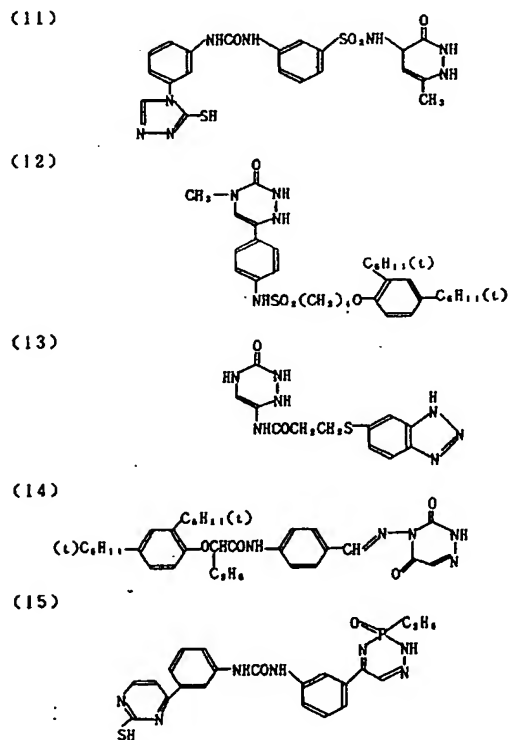


-15-



-17-

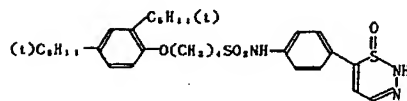
-16-



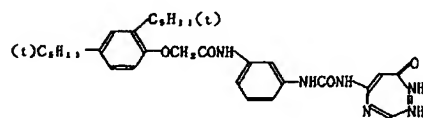
-18-

特開平 3-150560(6)

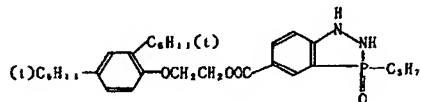
(16)



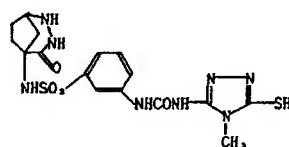
(17)



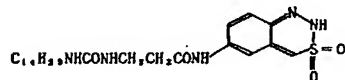
(18)



(19)

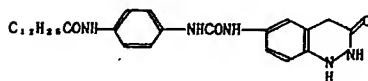


(20)

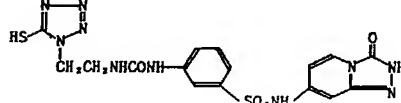


- 19 -

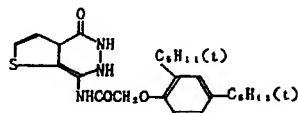
(26)



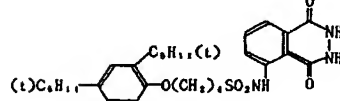
(27)



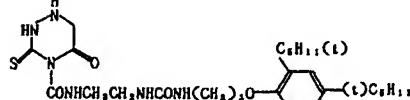
(28)



(29)

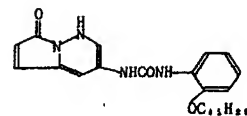


(30)

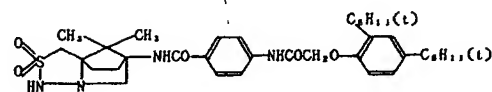


- 21 -

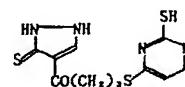
(21)



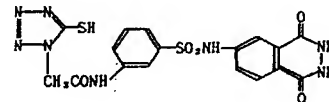
(22)



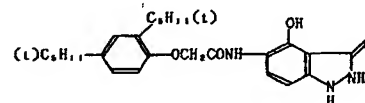
(23)



(24)

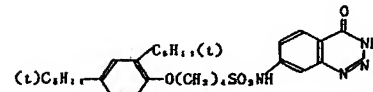


(25)

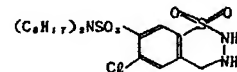


- 20 -

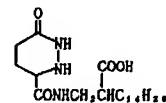
(31)



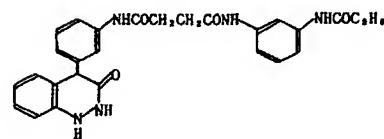
(32)



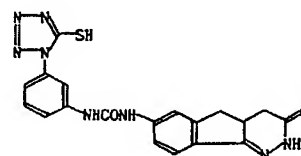
(33)



(34)



(35)



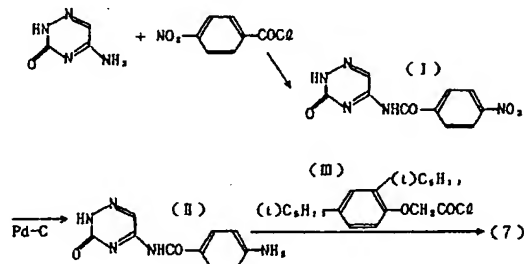
- 22 -

特開平 3-150560(7)

次に本発明に係る化合物の合成例を示す。

例 1 (例示化合物 7 の合成)

合成スキームは下記の通りである。

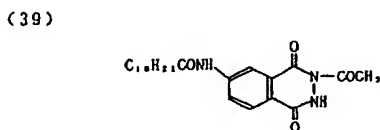
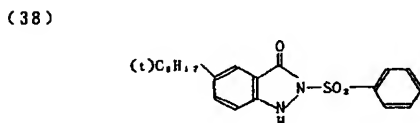
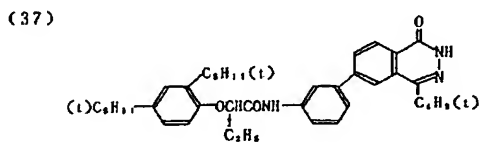
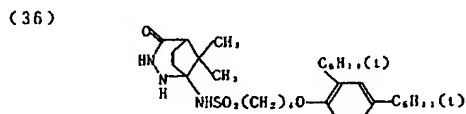


5-アミノ・6-アザシチン 10g 及びピリジン 8ml を酢酸エチル 100ml に懸濁させ、室温下で攪拌中、p-ニトロベンゾイルクロライド 17.5g を滴下した。

反応後、反応液を水洗し、分液した酢酸エチル層を濃縮して粗結晶を得た。

この粗結晶をアセトニトリルで再結晶し、化合物 (I) 21.5g を得た。

化合物 (I) 21.5g をテトラヒドロフラン 150ml、エタノール 150ml に溶解させ、5% パラジウム炭



-23-

素 2g を触媒として接触還元を行い、化合物 (II) 17.9g を得た。

化合物 (II) 17.9g 及びピリジン 7ml をアセトニトリル 150ml に懸濁させ、室温下で攪拌中、アセトニトリル 30ml で希釈した化合物 (III) を滴下した。

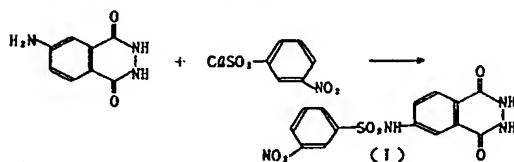
反応後、反応液を水 800ml に懸濁させ析出結晶を濃縮した。この粗結晶をアセトニトリルで加熱懸濁して化合物 (7) 36.2g を得た。

化合物 (I), (II), (7) の同定は FAB-MASS スペクトルによって行い、各々 $M^+ = 262$, $M^+ = 231$, $M^+ + 1 = 507$ を検出した。

更に $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、IR スペクトルにより確認した。

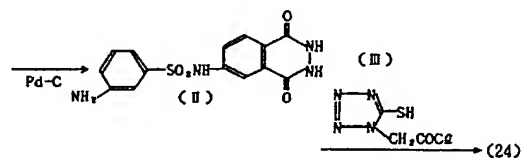
例 2 (例示化合物 24 の合成)

合成スキームは下記の通りである。



-25-

-24-



4-アミノフタルヒドラジド 14.2g 及びピリジン 7.2ml を酢酸エチル 100ml に溶解させ室温下で攪拌中、p-ニトロベンゼンスルホニルクロライド 18.6g を滴下した。

反応後、反応液に酢酸エチル 100ml を加え、水洗浄し分液した酢酸エチル層を濃縮して粗結晶を得た。この粗結晶を酢酸エチルとn-ヘキサン 1:1 の混合溶媒で再結晶し、化合物 (I) 25.2g を得た。

化合物 (I) 25.2g をエタノール 300ml に懸濁させ、5% パラジウム炭素 2.5g を触媒として接触還元を行い、化合物 (II) 22.4g を得た。

化合物 (II) 22.4g 及びピリジン 6ml をアセトニトリル 200ml に溶解させ、室温下で攪拌中、化合物 (III) 12.7g を滴下した。

-605-

-26-

反応後、アセトニトリルを留去し、酢酸エチル 300ml を加え、水洗浄し、分液した酢酸エチル層を濃縮し、粗結晶を得た。この粗結晶をアセトニトリルで再結晶し、化合物(24) 29.4g を得た。

化合物(I)、(II)、(24)の同定は FAB-MASS スペクトルによって行い、各々 $M^+ = 363$, $M^+ + 1 = 334$, $M^+ + 1 = 475$ を検出した。

更に $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、IR スペクトルにより確認した。

本発明の写真感光材料中の写真構成層としては前述の感光性ハロゲン化銀乳剤層の他、複数の感光性ハロゲン化銀乳剤層の間に位置する中間層、複数の感光性ハロゲン化銀乳剤層に対して支持体と反対側に位置する保護層、複数の感光性ハロゲン化銀乳剤層と支持体の間に位置するハレーション防止層、下塗り層等が挙げられる。

本発明に係る色汚染防止剤は、色カブリ防止剤としては写真用カブラーと感光性ハロゲン化銀を含有する乳剤層もしくは感色性を同じくする乳剤層の間の中間層に添加することができ、又、色濁

り防止剤としては感色性の異なる乳剤層の間に設置される中間層に添加することが好ましい。

本発明に係る化合物を色カブリ防止剤として用いる場合は、1層当たり $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2$ で用いることが好ましく、色濁り防止剤として用いる場合には、1層当たり $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/m}^2$ で用いるのが好ましいが、これに限定されるものではない。

更に、色カブリ防止と色濁り防止を兼ねて中間層、乳剤層両方に加えることも可能である。

本発明に係る化合物は、本発明以外の種々の色汚染防止剤(例えばハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体、スルホンアミド誘導体等)と併用してもよい。

本発明に係る化合物を写真構成層に導入するには、例えばカブラーを乳剤層に導入するに際して使われる種々の方法、例えば高沸点溶媒及び/又は沸点約 $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の低沸点溶媒に溶解したのち、親水性コロイドに分散する方法を用いること

ができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー印画紙などであることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、カブラーとしてマゼンタ、イエロー及びシアンの各カブラーを含有するハロゲン化銀乳剤層ならびに非感光性層が支持体上に適宜の層数及び層順で積層した構造を有しているが、該層数及び層順は重点性能、使用目的によって適宜変更してもよい。

カブラーは4当量性であっても、2当量性であってもよい。

更に色補正の効果を有しているカブラー、競合カブラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物も用いることができる。

芳香族第1級アミン現像剤の酸化体とのカップ

リング反応を行うが、色素を形成しない無色カブラーを併用することもできる。

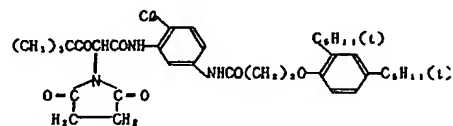
好ましいイエローカブラーとしては、ベンゾイルアセトアニリド型、ビパロイルアセトアニリド型カブラーがあり、マゼンタカブラーとしては、5-ピラゾロン系、ピラゾロアゾール系、インダゾロン系カブラーがあり、シアン色素形成カブラーとしては、フェノール系、ナフトール系、ピラゾロキナゾロン系、ピラゾロピリミジン系、ピラゾロトリアゾール系、イミダゾール系カブラーがある。

次に、イエローカブラーの代表的具体例を挙げる。

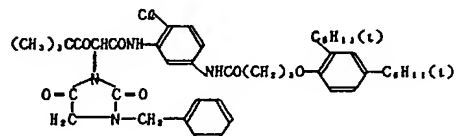
以下余



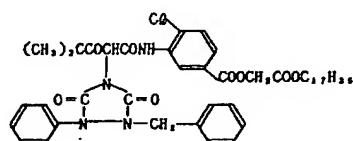
Y - 1



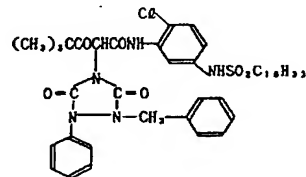
Y - 2



Y - 3

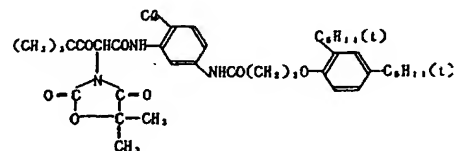


Y - 4

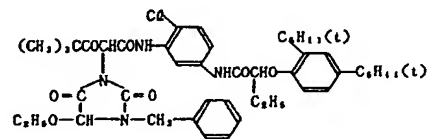


- 31 -

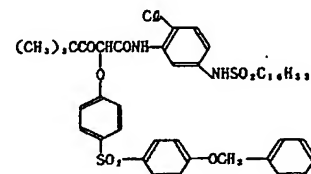
Y - 5



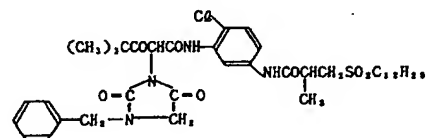
Y - 6



Y - 7

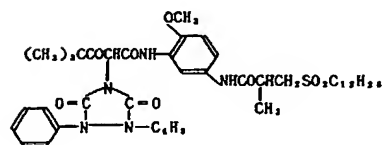


Y - 8

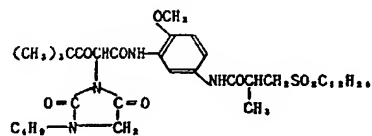


- 32 -

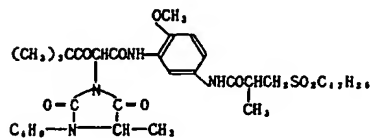
Y - 9



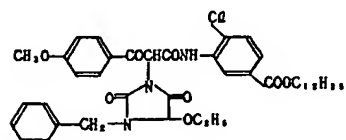
Y - 10



Y - 11

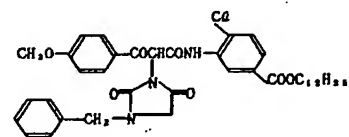


Y - 12

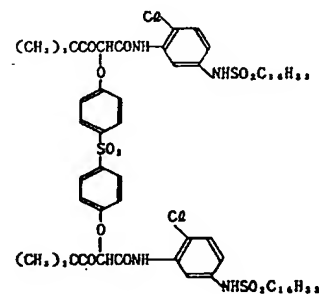


- 33 -

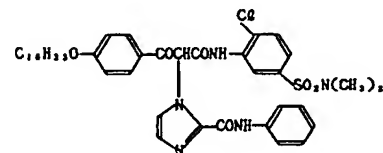
Y - 13



Y - 14



Y - 15

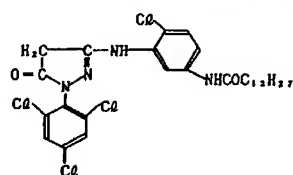


- 34 -

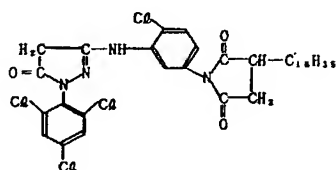
これらの他、イエローカプラーとしては、例えば OLS2,163,812号、特開昭47-26133号、同48-29432号、同50-65321号、同51-3631号、同51-50734号、同51-102636号、同48-66835号、同48-94432号、同49-1229号、同49-10736号、特公昭51-33410号、同52-25733号等に記載されている化合物が挙げられ、かつ、これらに記載されている方法に従って合成することができる。

次にマゼンタカプラーの代表的具体例を挙げる。

M-1

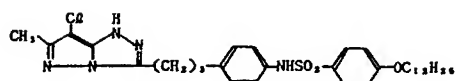


M-2

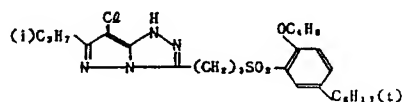


-35-

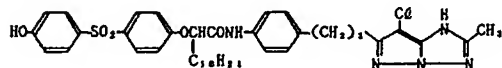
M-7



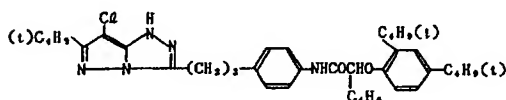
M-8



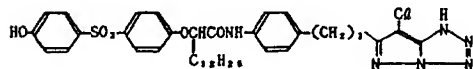
M-9



M-10

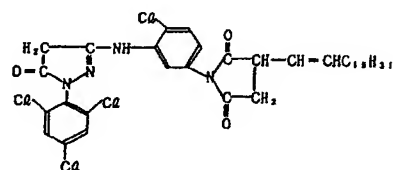


M-11

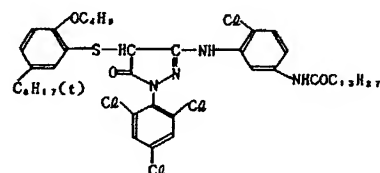


-37-

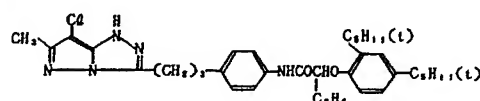
M-3



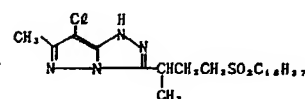
M-4



M-5

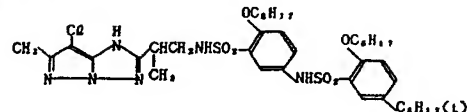


M-6

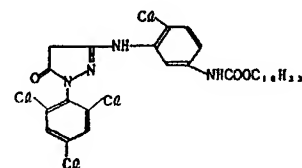


-36-

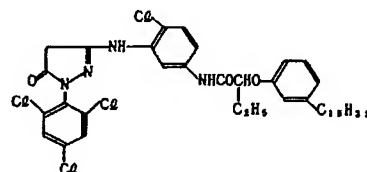
M-12



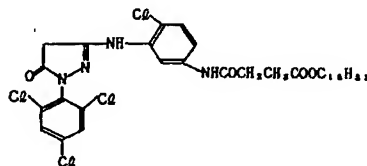
M-13



M-14

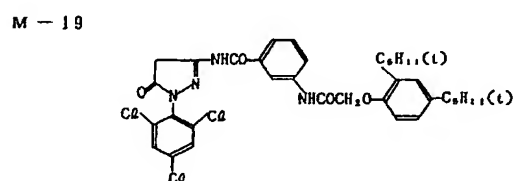
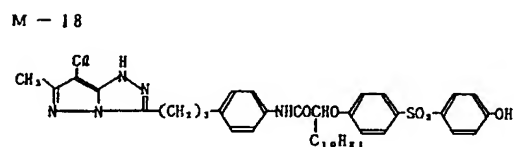
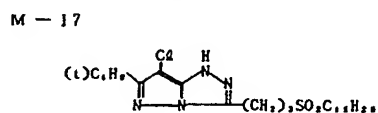
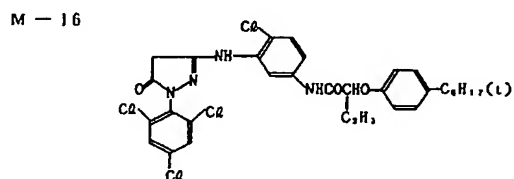


M-15

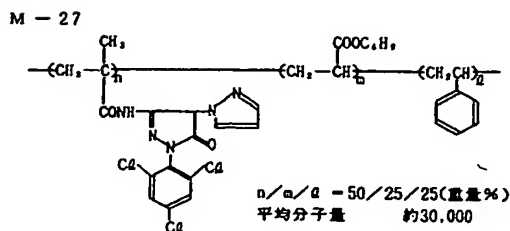
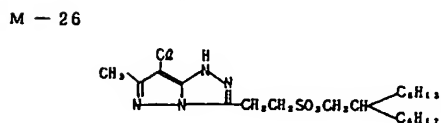
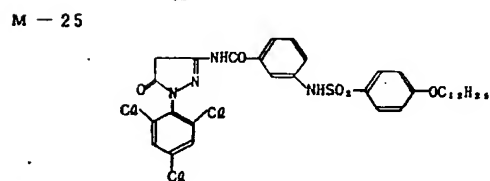
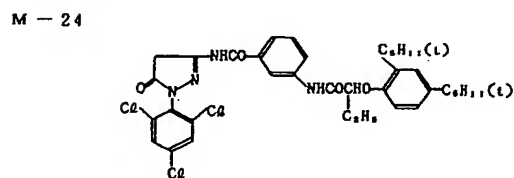


-38-

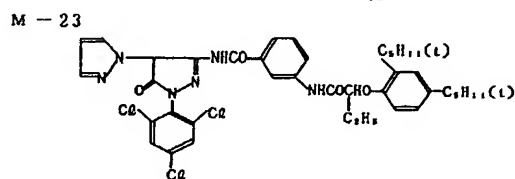
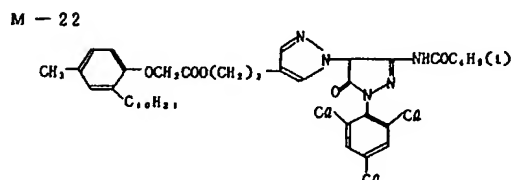
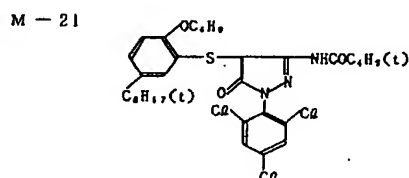
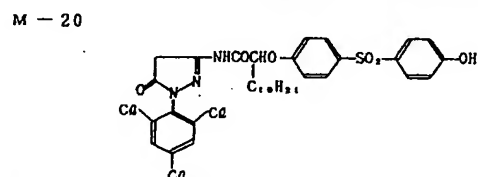
特開平 3-150560(11)



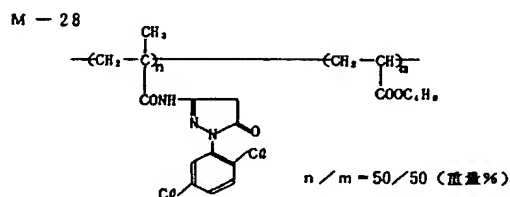
-39-



-41-



-40-



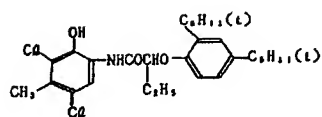
これらの他、マゼンタカプラーとしては、例えば米国特許3,684,514号、英国特許1,183,515号、特公昭40-6031号、同40-6035号、同44-15754号、同45-40757号、同46-19032号、特開昭50-13041号、同53-129035号、同51-37648号、同55-62454号、米国特許3,725,067号、英国特許1,252,418号、同1,334,515号、特開昭59-171956号、同59-162548号、同60-43659号、同60-33552号、リサーチ・ディスクロジャーNo.24626(1984)、特開昭59-243007号、同59-243008号、同59-243009号、同59-243012号、同60-70197号、同60-70198号等に記載されている化合物が挙げられ、かつ、これらに記載されている方法に従って合成することができる。

シアノカプラーの代表的具体例を挙げる。

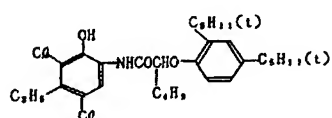
-609-

-42-

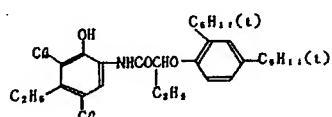
C - 1



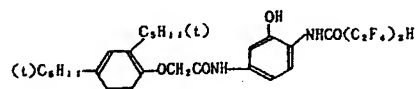
C - 2



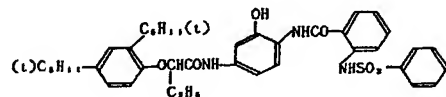
C - 3



C - 4

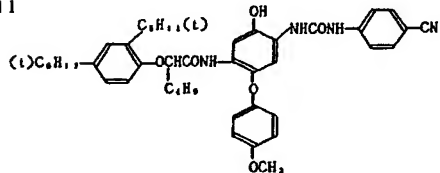


C - 5

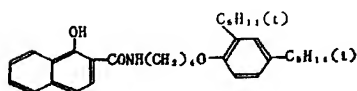


- 43 -

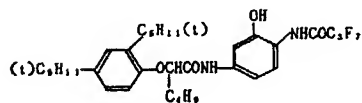
C - 11



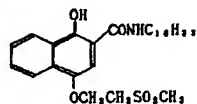
C - 12



C - 13

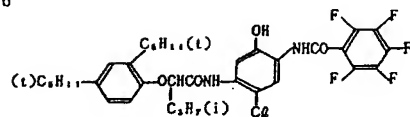


C - 14

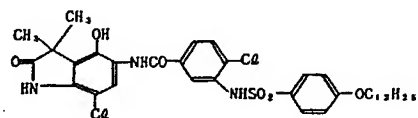


- 45 -

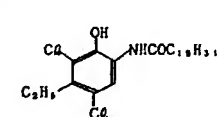
C - 6



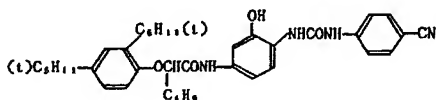
C - 7



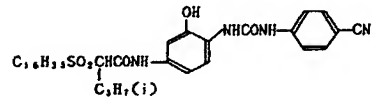
C - 8



C - 9

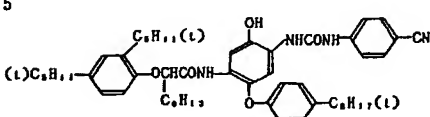


C - 10

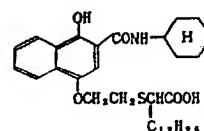


- 44 -

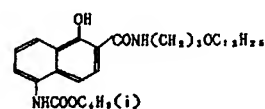
C - 15



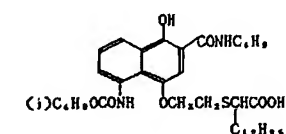
C - 16



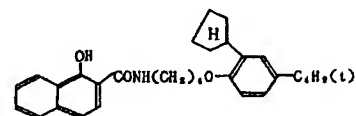
C - 17



C - 18



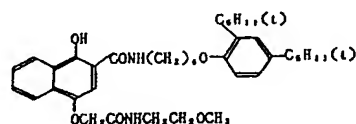
C - 19



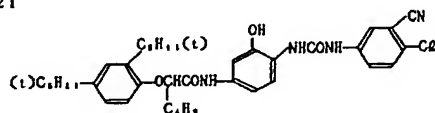
- 46 -

特開平 3-150560(13)

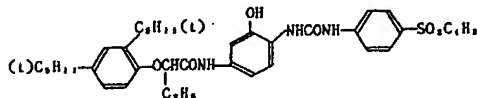
C-20



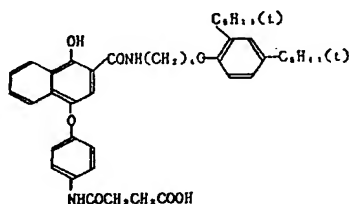
C-21



C-22



C-23



-47-

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることができる。

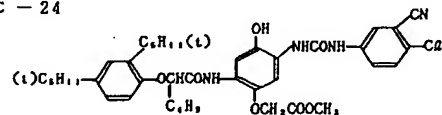
感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するかもしれない漂白される染料が含有させられてもよい。

感光材料には、ホルマリンスカベンジャー、蛍光増白剤、マット剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

本発明の感光材料を用いて色像画像を得るには露光後、発色現像（好ましくは芳香族第1級アミン発色現像主薬を用いる）工程を含む発色現像処

C-24



これらの他シアンカプラーとしては、例えば米国特許2,423,730号、同2,801,171号、特開昭50-112038号、同50-134644号、同53-109630号、同54-55380号、同56-65134号、同56-80045号、同57-155538号、同57-204545号、同58-98731号、同59-31953号等に記載されている化合物が挙げられ、かつ、これらに記載されている方法に従って合成できる。

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤としては、通常ハロゲン化銀乳剤の任意のものを用いることができる。

該乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて所望の波長域に光学的に増感できる。

ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

-48-

理を行うことができる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により説明するが本発明は以下の実施例にのみ限定されるものではない。

実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に下記の各層を支持体側から順次塗設し、多色用ハロゲン化銀感光材料試料101を得た。

第1層：青感性ハロゲン化銀乳剤層

イエローカプラー（Y-9）6.8mg/100cm²、青感性塩化銀乳剤（塩化銀99.5mol%含有）銀に換算して3.2mg/100cm²、ジブチルフタレート3.5mg/100cm²、ゼラチン13.5mg/100cm²の塗布付量となるように塗設した。

第2層：中間層

比較化合物（a）0.75mg/100cm²、ジブチルフタレート0.5mg/100cm²、ゼラチン9.0mg/100cm²となるように塗設した。

第3層：緑感性ハロゲン化銀乳剤層

マゼンタカプラー（M-17）3.5mg/100cm²、緑

感性塩臭化銀乳剤（塩化銀99.5モル%含有）銀に換算して2.5mg/100cm²、ジブチルフタレート3.0mg/100cm²、ゼラチン12.0mg/100cm²となるように塗設した。

第4層：中間層

紫外線吸収剤（UV-1）0.7mg/100cm²、ジブチルフタレート6.0mg/100cm²、2,5-ジ-*t*-オクチルハイドロキノン（HQ-1）0.5mg/100cm²、ゼラチン12.0mg/100cm²となるように塗設した。

第5層：赤感性ハロゲン化銀乳剤層

シアンカブラー（C-3）4.2mg/100cm²、赤感性塩臭化銀乳剤（塩化銀99.5モル%含有）銀に換算して3.0mg/100cm²、トリクレジルホスフェート3.5mg/100cm²、ゼラチン11.5mg/100cm²となるように塗設した。

第6層：保護層

ゼラチン8.0mg/100cm²となるように塗設した。

尚、試料101の第2層の比較化合物（a）を表-1に示す色汚染防止剤（等モル量添加）に変更し、試料102～106を作製した。

-51-

アミドエチル-3-メチル-4-アミノ
アニリン硫酸塩 4.5g
蛍光増白剤（4,4'-ジアミノスチル
ベンジルスルホン酸誘導体） 1.0g
炭酸カリウム 27g
水を加えて全量を1gとし、pH=10.10に調整する。

漂白定着液

エチレンジアミン四酢酸第二鉄
アンモニウム2水塩 60g
エチレンジアミン四酢酸 3g
チオ硫酸アンモニウム（70%水溶液） 100ml
亜硫酸アンモニウム（40%水溶液） 27.5ml
水を加えて全量を1gとし、炭酸カリウム又は水酢酸でpH=6.2に調整する。

安定化液

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン
-3-オン 1.0g
エチレングリコール 1.0g
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-

特開平 3-150560(14)

上記で得た各試料に青色光で像像露光を与え、下記工程で処理を行った。

処理工程	温度	時間
発色現像	35.0±0.3℃	45秒
漂白定着	35.0±0.5℃	45秒
安定化	30～34℃	90秒
乾燥	室温（25℃）	で自然乾燥

発色現像液

純水	800ml
トリエタノールアミン	10g
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	5g
臭化カリウム	0.02g
塩化カリウム	2g
亜硫酸カリウム	0.3g
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-	
ジホスホン酸	1.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.0g
カテコール-3,5-ジスルホン酸	
ニナトリウム塩	1.0g
N-エチル-N-β-メタンスルホン	

-52-

ジホスホン酸	2.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.0g
水酸化アンモニウム（20%水溶液）	3.0g
亜硫酸アンモニウム	3.0g
蛍光増白剤（4,4'-ジアミノスチルベン ジスルホン酸誘導体）	1.5g

水を加えて全量を1gとし、硫酸又は水酸化カリウムでpH=7.0に調整する。

処理済み試料を濃度計（コニカ株式会社製PDA-65型）を用いて測定した青色最大濃度（D_a）及び緑色最大濃度（D_o）から求めた混色値（D_o/D_a）を試料101を100として表-1に示した。

表-1

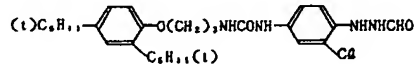
試料	色汚染防止剤	混色
101(比較)	比較化合物(a)	100
102(比較)	比較化合物(b)	104
103(本発明)	(3)	64
104(本発明)	(6)	71
105(本発明)	(25)	57
106(本発明)	(29)	64

-53-

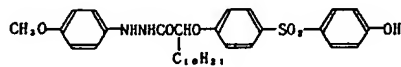
-612-

-54-

表一より、本発明の試料は比較試料に比べて、
混色が著しく改良されていることがわかる。
比較化合物(a)



比較化合物(b)



又、試料103の例示化合物(3)の代わりに(15)、
(17)、(23)、(39)を用いた各試料についても、本
発明の効果が認められた。

実施例 2

実施例 1 で使用した各試料を、暗所 60℃、相対
湿度 80% の高温高湿下に 3 日間放置した後、実施
例 1 と同じ方法で露光、処理した。カブリを常法
によって測定した。又、混色の変動を見るために
放置による D₀/D_∞ の増加分を求めた。

以下余



次に R L 層、R H 層、G L 層、G H 層、B L 層、
B H 層、I L 層、Y F 層、P r o 層について説明す
る。添加量は 1 m² 当たりで示した。又、ハロゲ
ン化銀及びコロイド銀の量は銀に換算して示した。
R L 層 (低感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層)

平均粒径 (T) 0.47 μm、変動係数 (S/T)
0.12、平均 AgI 8 モル % を含む AgBrI からなる乳
剤 (乳剤 I) を赤感性に色増感したもの 1.0 g、平
均粒径 0.31 μm、変動係数 0.10、平均 AgI 8 モル %
を含む AgBrI からなる乳剤 (乳剤 II) 1.0 g 並び
に 0.07 g の 1-ヒドロキシ-4-(4-(1-ヒドロキシ-8-
アセトアミド-3,6-ジスルホ-2-ナフチルアゾ)フェ
ノキシ)-N-(8-(2,4-ジ-イ-アミルフェノキシ)ブ
チル)-2-ナフアミド・ジナトリウム (C C-1) と
いう)、0.4 g のシアンカプラー (C-12) 及び
0.06 g の DIR 化合物 (D-1) を 1.0 g のトリクレ
ジルスルフェート (T C P という) に溶解し、これを
2.4 g のゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した
分散物とを含有している層。

R H 層 (高感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層)

特開平 3-150560(15)

表 2

試料	色汚染防止剤	カブリ	混色値 の変動
201(比較)	比較化合物(a)	0.11	+0.07
202(比較)	比較化合物(b)	0.12	+0.06
203(本発明)	(3)	0.08	+0.04
204(本発明)	(6)	0.08	+0.02
205(本発明)	(25)	0.06	+0.03
206(本発明)	(29)	0.07	+0.03

上記の試験は、各試料の保存安定性をみるため
の強制劣化試験で、一般的にこの方法で得られた
結果は、通常の条件下における各試料の長期保存
安定性に相関する。

表 2 より、本発明の試料はカブリが小さく、
かつ混色値の変動が比較試料に比べて小さく保存
安定性が良好であることがわかる。

実施例 3

下記に示す層構成にて、多層カラーフィルム試
料 301 をハレーション防止層を塗設した支持体上
に設層して作製した。

層構成… P r o 層、B H 層、B L 層、Y F 層、G
H 層、G L 層、I L 層、R H 層、R L 層、支持体

平均粒径 0.7 μm、変動係数 0.12、平均 AgI 6 モ
ル % を含む AgBrI からなる乳剤 (乳剤 III) を赤感
性に色増感したもの 2.0 g 並びに 0.20 g のシアン
カプラー (C-12) 及び 0.03 g のカラーシアン
カプラー (C C-1) とを 0.23 g の T C P に溶解し、
これを 1.2 g のゼラチンを含む水溶液中に乳化分
散した分散物とを含有している層。

G L 層 (低感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層)

乳剤 I を緑感性に色増感したもの 1.5 g、乳剤 II
を緑感性に色増感したもの 1.5 g 並びに 0.35 g の
マゼンタカプラー (M-19)、0.10 g の 1-(2,4,6-
トリクロロフェニル)-4-(1-ナフチルアゾ)-3-(2-
クロロ-5-オクタデセニルスクシンイミドアニリ
ノ)-5-ピラゾロン (C M-1 という) 及び 0.04 g
の DIR 化合物 (D-1) を溶解した 0.68 g の T C P
を 2.4 g のゼラチンを含む水溶液中に乳化分散し
た分散物とを含有している層。

G H 層 (高感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層)

乳剤 III を緑感性に色増感したもの 2.0 g 並びに
0.14 g のマゼンタカプラー (M-19) 及び 0.45 g のカ

ラードマゼンタカプラー(CM-1)とを溶解した0.27gのTCPを2.4gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有している層。

BL層(低感度青感性ハロゲン化銀乳剤層)

乳剤Iを青感性に色増感したもの0.5g、乳剤IIを青感性に色増感したもの0.5g並びに0.7gのイエローカプラー(Y-12)及び0.02gのDIR化合物(D-1)とを溶解した0.68gのTCPを1.8gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有している層。

BH層(高感度青感性ハロゲン化銀乳剤層)

平均粒径 $0.80\mu\text{m}$ 、変動係数0.14、平均AgI 6モル%を含むAgBrIからなる乳剤を青感性に色増感した0.9gの乳剤及び0.25gのイエローカプラー(Y-12)を溶解した0.25gのTCPを2.0gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有している層。

IL層(中間層)

0.07gのHQR-1を溶解した0.07gのジブチルフタレート(DBPという)及び0.70gのゼラチ

ンを含有する層。

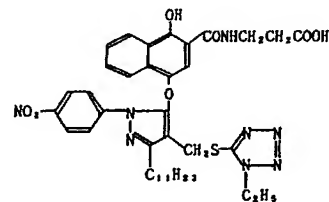
YF層(黄色フィルター層)

0.15gの黄色コロイド銀、0.3gの比較化合物(a)を溶解した0.11gのDBP及び1.0gのゼラチンを含有する層。

Pro層(保護層)

2.3gのゼラチンからなる層。

D-1



このようにして作製した試料301のYF層の比較化合物(a)を表一3に示す色汚染防止剤に等モル置き換えた以外は、試料301と全く同じ試料302~308を作製した。

各試料に青色光を用いてウェッジ露光した後、下記の処理工程に従ってカラー現像処理を行った。

-59-

[処理工程]		処理時間
発色現象	38℃	3分15秒
顯白	38℃	6分30秒
水洗	25~30℃	3分15秒
定着	38℃	6分30秒
水洗	25~30℃	3分15秒
安定化	25~30℃	1分30秒
乾燥	75~80℃	

各処理工程において使用した処理液組成を下記の如くである。

[発色現像液]

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-	
ヒドロキシエチルアニリン硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン1/2硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロ三酢酸・3ナトリウム(1水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g
水を加えて1ℓとし、水酸化ナトリウムを用い	

-61-

-60-

てpH=10.6に調整する。

[漂白液]

エチレンジアミン四酢酸鉄	
アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミン四酢酸	
2アンモニウム塩	10.0g
臭化アンモニウム	150.0g
氷酢酸	10.0g

水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いてpH=8.0に調整する。

[定着液]

チオ硫酸アンモニウム	175.0g
無水亜硫酸アンモニウム	8.6g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.3g

水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH=6.0に調整する。

[安定液]

ホルマリン(37重量%)	1.5ml
コニダックス(コニカ株式会社製)	7.5ml
水を加えて1ℓとする。	

-62-

特開平 3-150560(17)

表-3

試料	YF層の化合物	混色	強制劣化条件下での感度変化	MTF値
301(比較)	比較化合物(a)	100	+0.08	0.46
302(比較)	比較化合物(b)	103	+0.07	0.44
303(本発明)	(3)	83	+0.01	0.46
304(本発明)	(6)	89	+0.02	0.48
305(本発明)	(24)	83	+0.01	0.48
306(本発明)	(25)	75	+0.01	0.48
307(本発明)	(29)	75	+0.01	0.48
308(本発明)	(33)	83	+0.02	0.47

上記で処理された各試料について、実施例1と同様にして混色値(D₀/D₈)を求め、試料301を100とした相対値で表-3に示した。

又、白色光で露光した直後、上記の現象処理を行った試料と、露光後、暗所60℃、相対湿度80%で7日間放置して強制劣化を施した後、上記の現象処理を行った試料とを作製し、これらの2種類の試料の赤感性層の感度(赤色濃度のカブリ+0.25の濃度における露光量の逆数の対数値)の変化を強制劣化条件下での感度変化として表-3に示した。

更に赤色光で均一露光した後、緑色光にてMTF値測定用パターンで露光した。上記処理工程に従って現象処理し、マゼンタ像のMTF(40本/mm)値をコニカマイクロデンシトメーター(コニカ株式会社製)を用いて測定・算出した。

以下

表-3から、従来の色汚染防止剤を含有する試料(301~302)に比べ、本発明に係る色汚染防止剤を含有するものは、混色が小さい範囲にあり、又、強制劣化時における感度低下も小さく、MTF値で表される鮮鋭度も比較的優れていることがわかった。

又、試料303の例示化合物(3)の代わりに(16)、(38)を用いた各試料についても、本発明の効果が

-63-

認められた。

実施例4

実施例3の試料301のRL層とRH層の間に下記新設中間層を設けた以外は、実施例3の試料301と全く同じ多層カラーフィルム試料401を作製した。

新設中間層

0.06gの比較化合物(a)を溶解した0.04gのDBPと0.4gのゼラチンを含有する層。

このようにして作成した試料401について、新設中間層の比較化合物(a)を表-4に示した化合物に等モル置き換えた以外は、試料401と全く同じ試料402~408を作製した。

次に各試料の赤色光感度及び赤感性層の粒状性(RMS値)を求めた。

すなわち、各試料について常法に従いウェッジ露光し、前記実施例3と同様の処理を行った後、前記光学濃度計PAD-85を用いて赤色光による光学濃度を測定し、「カブリ+0.5」の光学濃度を与えるのに必要な露光量から感度を求め、試料401

-64-

の値を100とした相対値で示した。

RMS値は、最小濃度+1.2の濃度を赤色フィルターを介して円形定査口径が25μmのマイクロデンシトメーターで走査した時に生じる濃度値の変動の標準偏差の値を求め、試料401の値を100とした相対値で示した。結果を併せて表-4に示す。

表-4

試料	新設中間層の化合物	赤色光感度	粒状性
401(比較)	比較化合物(a)	100	100
402(比較)	比較化合物(b)	98	101
403(本発明)	(3)	100	98
404(本発明)	(6)	101	97
405(本発明)	(24)	100	95
406(本発明)	(25)	98	93
407(本発明)	(29)	99	94
408(本発明)	(33)	100	95

表-4から明らかなように、本発明の化合物を含有した試料は比較試料と同等の感度で、粒状性に優れていることがわかる。

又、試料403の例示化合物(3)の代わりに(32)を用いた試料についても、本発明の効果が認めら

-65-

-615-

-66-

れた。

(発明の効果)

以上の結果から明らかなように、本発明により色汚染が少なく色再現性に優れ、かつ保存中に写真性能変化が少なく、粒状性、鮮鋭度の優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することができた。

出願人 コニカ株式会社

特開平 3-150560(18)

手続 初 正 審

平成 3年 1月 10日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 1年特許願第290847号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127) コニカ株式会社

代表取締役 米 山 高



連絡先

〒191

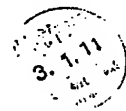
東京都日野市さくら町1番地

コニカ株式会社 (電話0425-83-1521)

特 許 部

4. 補正命令の日付

自 発



方式 市川

-67-

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄及び「発明の詳細な説明」の欄。

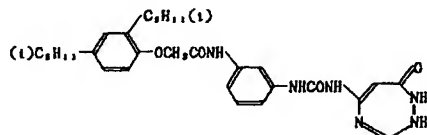
6. 補正の内容

(1)特許請求の範囲を別紙のように補正する。

(2)発明の詳細な説明を次のように補正する。

1)明細書第19頁(17)の構造式を下記のように補正する。

(17)

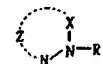


(別 紙)

特許請求の範囲

支持体上にそれぞれ少なくとも1層のイエローカブラーを含有する青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカブラーを含有する緑感性ハロゲン化銀乳剤層及びシアンカブラーを含有する赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該写真構成層の少なくとも1層が非発色性かつ耐拡散性の下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(1)



(式中、Xは $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{S})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、

$-\text{P}(=\text{O})-$ を、Zは、 $\text{N}-\text{N}-\text{X}$ と共に環を形成するのに必要な原子群を、R₁は水素原子、スルホニル基又はアシル基を、R₂は水素原子又は置換基を表す。]

-2-